

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-340230

(43)Date of publication of application : 08.12.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
C01G 53/00  
H01M 4/02  
// H01M 10/40

(21)Application number : 11-151311

(71)Applicant : DOWA MINING CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.1999

(72)Inventor : TAGAMI KOJI  
ASAI KENTARO  
NISHINA MASAYUKI

## (54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide both of thermal stability and high discharge capacity by constituting of complex oxide of lithium and nickel having a specific composition and a layer crystal structure.

SOLUTION: In a compositional formula of complex oxide of lithium and nickel:  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{zM}_1\text{xAl}_y\text{M}_2\text{zO}_2$ , Li is a necessary element for carrying the movement of charge in a battery and (a) in the composition is preferably in the range of 0.950-1.100. The complex oxide has a layer crystal structure for moving the lithium. This constitution can intercalate and deintercalate the lithium. M1 is one or more kinds of elements selected from Co and Mn and added for improving the cycle characteristics, and the element ratio: appropriately (x) is within 0.10-0.30. Appropriately, (y) is within 0.02-0.10. M2 is one or more kinds of elements selected from Zr and Y and appropriately, (z) is within 0.001-0.02. The added composition ratio is 20-5 in  $\text{Al}/(\text{Y}+\text{Zr})$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3775552

[Date of registration] 03.03.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] empirical formula:  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{M}_1\text{xAl}_y\text{M}_2\text{zO}_2$  -- however  $0.950 \leq a \leq 1.1000.10$   
 $0 \leq x \leq 0.300.02$   $0 \leq y \leq 0.100.001$   $0 \leq z \leq 0.025$   $0 \leq y/z \leq 20$  M1 Co, Mn One or more sorts of elements M2 chosen Zr, Y Positive active material for nonaqueous rechargeable batteries characterized by consisting of a multiple oxide of the lithium and nickel which have the presentation expressed by one or more sorts of elements chosen, and have lamellar crystal structure.

[Claim 2] The nonaqueous rechargeable battery characterized by using the matter according to claim 1 as positive active material.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to positive active material and the nonaqueous rechargeable battery which used it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the formation of small high performance and cordless-izing of an electronics device progressed, interests have gathered for the rechargeable battery as those drive power sources, and especially a lithium secondary battery has great expectation as a cell which has a high-voltage high energy consistency. As positive active material of such a cell, the multiple oxide (it is described as a lithium multiple oxide below) made into a subject is used [ transition metals / lithiums, such as an intercalation and the stratified compound 2 which can carry out a day intercalation, for example,  $\text{LiCoO}_2$ , and  $\text{LiNiO}_2$ , and ] in a lithium. Although there is  $\text{LiCoO}_2$  as positive active material for lithium secondary batteries already put in practical use among such lithium multiple oxides, from using cobalt rare in resource, and expensive, it is more cheap and ingredient development of  $\text{LiNiO}_2$  has been energetically performed as a lithium multiple oxide in which a high energy consistency is possible.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]  $\text{LiNiO}_2$  has come [ however, ] to be used for a rechargeable battery as a charge of real material. As the reason, it is "latest [ of a new rechargeable battery ingredient ] technical" ( , Inc. CMC) P.27 of March 25, 1997 issue for example. It is because the thermal stability in a charge condition is inferior compared with the rechargeable battery using  $\text{LiCoO}_2$  as indicated.

[0004] When  $\text{LiNiO}_2$  is used as positive active material, a lithium is deintercalated from a crystal lattice at the time of charge, it is set to  $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ , some nickel in a crystal lattice changes from + trivalent to + tetravalence, and the stability of the crystal at the time of heating falls. Lithium multiple oxide which contains the unstable nickel of + tetravalence when positive active material is heated in the state of such charge Active oxygen is generated and pyrolyzed above 200 degrees C. The generated active oxygen will oxidize and burn the organic solvent which exists in a perimeter, will be heated further, and will start a thermal-run-away condition.

[0005] When securing the safety of a nonaqueous rechargeable battery, the attempt which improves thermal stability has been made in mainly permuting the nickel in the crystal lattice of  $\text{LiNiO}_2$  by various different-species elements so that such a situation may not arise inside a cell. For example, in J.Electron.Soc., Vol.142, No.12, and December 1995 p.4033-, it is indicated by permuting 25% of the nickel in a crystal lattice with aluminum that thermal stability is improved. Moreover, Arai and others of the NTT input/output system lab has reported that thermal stability is improved in the 37th Heisei 8 cell debates by permuting 10% of the nickel in a crystal lattice by manganese, vanadium, and titanium.

[0006] However, in order the amelioration effectiveness of thermal stability is still inadequate and to secure the safety of a cell also with these well-known conventional technique, a lot of permutation elements needed to be used. Therefore, a high discharge capacity originally

expected from the positive active material of  $\text{LiNiO}_2$  system had fallen victim. Like the above, the positive active material with which a high discharge capacity was compatible with the thermal stability in a charge condition is called for in the lithium multiple oxide which used as main transition-metals components the nickel used as an active material for nonaqueous rechargeable batteries. Therefore, the purpose of this invention is to offer the highly efficient positive active material for nonaqueous rechargeable batteries with which thermal stability was improved, and the nonaqueous rechargeable battery using it.

[0007]

[Means for Solving the Problem] That the above-mentioned purpose should be attained, in the lithium multiple oxide presentation which uses nickel as main transition-metals components, the little addition of the improvement effect of thermal stability was also large, and this invention persons examined wholeheartedly the presentation system in which discharge capacity is not reduced. Consequently, by finding out that thermal stability is remarkably improved by permuting nickel site of a lithium multiple oxide combining the strong aluminum of bonding strength with oxygen, and one or more sorts of elements chosen from a zirconium yttrium by the fixed ratio by the trivalent element, and specifying the presentation range of these elements, it discovered that a high discharge capacity and thermal stability were compatible, and this invention was reached.

[0008] namely, this invention — the 1st — empirical formula:  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{M}_1^x\text{Al}_y\text{M}_2^z\text{O}_2$  — however  $0.950 \leq a \leq 1.1000$ ,  $0 \leq x \leq 0.300$ ,  $0 \leq y \leq 0.100$ ,  $0 \leq z \leq 0.025$ ,  $y/z \leq 20$ ,  $\text{M}_1$  Co, Mn One or more sorts of elements  $\text{M}_2$  chosen Zr, Y It has the presentation expressed by one or more sorts of elements chosen. Positive active material for nonaqueous rechargeable batteries characterized by consisting of a multiple oxide of the lithium and nickel which have lamellar crystal structure; the 2nd is provided with the nonaqueous rechargeable battery characterized by using the matter of a publication as positive active material said 1st [ the ].

[0009] The reason which shows the thermal stability excellent in the elementary composition system in this invention is presumed as follows. A surrounding oxygen grid is restrained, since its bonding strength with oxygen is strong, if it permutes the nickel site of a lithium multiple oxide by these elements, an aluminum yttrium is a trivalent element, and when heated in the state of charge, it will stabilize lamellar crystal structure, and it has the effectiveness which elevated-temperature-izes pyrolysis temperature of the crystal at the time of heating especially. However, since the ionic radius of an yttrium was quite larger than nickel (+ trivalent), it was a problem that the addition of the upper limit which permutes a nickel site and can improve thermal stability is low.

[0010] Moreover, since these elements cannot take any valences other than + trivalent, they cannot participate in electrochemical reaction but have the fault to which the discharge capacity as an active material falls in proportion [ almost ] to an addition. Moreover, lamellar crystal structure starts a pyrolysis, and since the mechanism itself to which nickel converts into a low valence more and emits active oxygen from + tetravalence cannot be controlled, the burst size and rate of active oxygen can seldom be reduced.

[0011] On the other hand, although a zirconium is lower than an aluminum yttrium as bonding strength with oxygen, since it is stronger than nickel, the thermal stability at the time of heating is improvable. Moreover, as a valence, it is + divalent, + trivalent, and + tetravalence, and the condition of + tetravalence is the most stable especially as an oxide. Therefore, in order to ease the electronic instability accompanying the peroxidation condition of nickel [ in the lamellar crystal structure of a charge condition ] by permuting a nickel site by the zirconium of + tetravalence, it is thought that it is effective in reducing the burst size and rate of the active oxygen at the time of heating. However, as well as the case of an yttrium since the ionic radius of a zirconium was larger than nickel (+ trivalent), it was a fault that the upper limit addition which can permute a nickel site is low.

[0012] This invention persons As a result of examining wholeheartedly the effectiveness to the presentation ratio and thermal stability of these permutations element, when the element ratio of a presentation system to which the average ionic radius of the permutation element in a crystal lattice becomes close to + trivalent nickel, i.e., aluminum with a small ionic radius, and an yttrium zirconium with a large ionic radius was fixed within the limits, it found out that the amelioration

effectiveness of thermal stability improved. Since the element which is hard to permute in order to distort a crystal lattice in an independent permutation dissolved in the grid according to the average ionic radius of a permutation element being close to + trivalent nickel, this effectiveness is considered.

[0013] In addition, although it is indicated, for example by JP,9-139212,A about the effectiveness of a zirconium that the elevated-temperature shelf life in 60-degreeC improves, there is no description about amelioration of the thermal stability more than 200-degreeC. It is the synergistic effect by the positive active material by this invention having combined the permutation element with which the operations which improve the thermal stability of lamellar crystal structure differ, and the remarkable amelioration effectiveness is acquired as compared with the case where each element is added independently. This invention offers the highly efficient nonaqueous rechargeable battery by which the safety at the time of heating was improved by using the above-mentioned positive active material again.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The empirical formula of the multiple oxide of the lithium by which the positive active material of this invention is characterized, and nickel:  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{M}_1\text{xAl}_y\text{M}_2\text{zO}_2$ , it is an element required since Li bears migration of a charge in a cell, and a under presentation has the desirable range of 0.950-1.100. In  $a < 0.95$ , a discharge property deteriorates that it is easy to mix rock salt structure into the layer structure at the time of composition. Moreover, since superfluous alkalinity remains in an active material and evil is produced at the time of electrode manufacture, it is not desirable at  $a > 1.10$ . Moreover, in order that a lithium may move, this multiple oxide needs to take lamellar crystal structure. thereby -- a lithium -- an intercalation -- a day intercalation can be carried out.

[0015] M1 in an empirical formula is added in order to be one or more sorts of elements chosen from Co and Mn and to improve a cycle property -- having -- an element ratio -- the range of 0.10-0.30 is suitable for :x. In the case of  $x < 0.10$ , there is little amelioration effectiveness of a cycle property, when it is  $x > 0.30$ , the amelioration effectiveness of a cycle property is saturated, and the fall of discharge capacity is brought about.

[0016] y in an empirical formula The range of 0.02-0.10 is suitable. In the case of  $y < 0.02$ , the amelioration effectiveness of thermal stability is inadequate, and when it is  $y > 0.10$ , since it is saturated, and decline in discharge capacity or initial effectiveness becomes remarkable and the engine performance as a cell ingredient deteriorates, the amelioration effectiveness of thermal stability is not desirable.

[0017] The range of 0.001-0.02 is suitable for z of M2 in an empirical formula. As for the amelioration effectiveness of the thermal stability in an alloying element,  $z < 0.001$  is insufficient, and it is for being unable to dissolve in a crystal, but generating impurity phases, such as a zirconic acid lithium ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ), saturating the amelioration effectiveness of thermal stability, and producing degradation of discharge capacity or initial effectiveness in  $z > 0.02$ .

[0018] Inside of an empirical formula The effectiveness of M1, M2, and aluminum aims at permuting 3b site in the lamellar crystal structure described by space group R3m (stratified rock salt mold crystal structure (alpha-NaFeO2 mold)). Therefore, as for the active material of this invention, in powder X-ray diffractometry, it is desirable not to detect any unusual appearances other than space group R3m structure at least. Although the well-known synthetic technique of obtaining a layer structure compound by mixing a compound with the element shown in the empirical formula of a lithium compound, nickel, and others, and calcinating in an oxidizing atmosphere about the manufacturing method of the positive active material in this invention is applicable, the detail is explained below.

[0019] As a Li compound as a start raw material, it is the mixture or the lithium nitrate of a lithium hydroxide or a lithium hydroxide, and a lithium carbonate preferably. Moreover, as a compound of nickel, Co, Mn, aluminum, Y, and Zr, although it is oxide, a hydroxide, mineral salt, and an organic substance salt, reactivity with a lithium is oxide, a hydroxide, and a nitrate preferably from a good thing.

[0020] Although the mixed approach of each raw material can be performed with well-known alligation, such as wet blending, dry blending, and a coprecipitation method, it is desirable to mix

a lithium compound with the coprecipitation hydroxide produced from the point that each element is mixable to homogeneity, with the coprecipitation method, especially the coprecipitation method which neutralizes the mixed solution and alkali solution of an inorganic-acid salt by fixed pH within the limits. Moreover, in case mixture is stored and conveyed, it is desirable to select an ingredient with few differences to the average grain size and relative bulk density of each raw material so that sizing may not be produced. In addition, when using the raw material which absorbs carbon dioxide gas and the moisture in air, and is easy to deteriorate under a humid ambient atmosphere when using a lithium hydroxide as a lithium raw material, the handling in dehumidifying and a decarboxylation ambient atmosphere is desirable. Moreover, in order to perform homogeneity mixing of each element, you may carry out combining dry grinding and wet grinding at a mixed process.

[0021] Raw material mixture is used as a Plastic solid through the process of granulation shaping etc. It considers as a dozens of microns - several cm Plastic solid by compression molding, extrusion granulation, rolling granulation, spray drying, etc. It is common a globular shape, a cylinder, tabular, and that the configuration of a Plastic solid presupposes that it is massive.

[0022] A Plastic solid is calcinated 500 to 900 degree C, and in 5 to 20 hours under an oxidizing atmosphere. If a synthetic reaction does not advance substantially at less than 500 degrees C and it exceeds 900 degrees C as a burning temperature, since a cell property will deteriorate that it is easy to generate a rock salt phase, it is not desirable. As for the format of the firing furnace used for composition, the firing furnace where a continuous furnace, a batch type furnace, a belt furnace, a fluidized bed roaster, etc. are well-known is used. Since a lithium compound produces fused salt corrosion at an elevated temperature, the corrosion-resistant quality of the materials, such as an alumina with little contamination from internal insulation, are used.

[0023] In the manufacture approach of obtaining the positive active material of this invention, it is important that the burning temperature in a baking process controls the oxygen tension 700 degrees C or more of a controlled atmosphere to 10 - 50% of within the limits. Furthermore, the amount of aluminum in the empirical formula of the active material of this invention: When fewer than 0.06, 10 - 30% of range of  $y$  is [ the oxygen tension of a controlled atmosphere ] desirable. It is for an yttrium and a zirconium to be unable to dissolve to homogeneity, if oxygen tension is higher than this range, but for the amelioration effectiveness of thermal stability to decrease, for a crystallization reaction not to advance, when lower than this range, but for a charge-and-discharge property to fall.

[0024] Moreover, in order to carry out a crystallization reaction to homogeneity, in multistage baking to which burning temperature is changed gradually, and the range which may carry out by dividing a baking process into the two times of temporary quenching and glost firing, and does not check the effectiveness of this invention, it is possible to add a synthetic technique conventionally. The particle size regulation of the baking object after baking is carried out by \*\*\*\* and the classification process for grain refining, and let it be positive-active-material powder. The oxide of  $\text{LiNiO}_2$  system needs to tend to absorb moisture compared with  $\text{LiCoO}_2$ , and since crystal reinforcement is also low, it needs to deal with it in a desiccation ambient atmosphere, and it needs to take care so that \*\*\*\* actuation may not destroy a crystal by overgrinding, either.

[0025] The electrochemistry property measuring method of the obtained positive active material is explained. 87:8:8 came out comparatively by the weight ratio, after mortar mixing, an active material, a graphite, and PTFE were kneaded with the roll rolling mill, and production of a positive-electrode plate fabricated them in the shape of a sheet. The trial cell was produced using what dissolved  $\text{LiPF}_6$  in the solvent with which a polypropylene film and the electrolytic solution were mixed to the negative electrode at Metal Li, and mixed ethylene carbonate and carbonic acid diethylene by the volume ratio to the separator 1:1 by one mol / L as an electrolyte. It performed constant-potential charge after current density carried out constant-current charge of the charge and discharge test to 4.2V by 0.53 mA/cm<sup>2</sup> until current density became 0.13 mA/cm<sup>2</sup>. Then, constant-current discharge was performed to 2.7V by 0.53 mA/cm<sup>2</sup>, and the discharge capacity per weight of an active material was calculated.

[0026] In the glove compartment of Ar ambient atmosphere, evaluation of the thermal stability of positive active material picked out the positive-electrode plate from the trial cell after charge by 4.2V, washed the adhering electrolytic solution with the acetone, volatilized the acetone by the vacuum drying further, and produced the test sample. Using the thermal-analysis measuring device, the temperature up of about 20mg of this sample was carried out by 5 degrees C / min to 300 degrees C in Ar air current, and the differential scan heating value (mcal/s) in the peak temperature (degree C) and peak temperature of generation of heat was measured. Highly [ exothermic peak temperature ], when a differential scan heating value is low, it can be said that the thermal stability of positive active material is high. Hereafter, although explained to a detail with an example, the range of this invention is not limited by these. [0027]

[Example 1] The coprecipitation hydroxide was compounded by fixing a pH value to 10 and neutralizing by NaOH, using the mixed solution of nickel(NO<sub>3</sub>) 2.6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>) 2.6H<sub>2</sub>O, aluminum(NO<sub>3</sub>) 3.9H<sub>2</sub>O, and ZrOCl as a start raw material. obtained sediment -- BUFUNA -- 20kg pure water washed to 1kg of formed elements using the funnel. Furthermore, about 10h dried at 140 degrees C with the dryer. Subsequently, it mixed by the V shaped rotary mixer so that the mole ratio of Li/(nickel+Co+aluminum+Zr) might be set to 1:1.05 to this desiccation powder in LiOH-H<sub>2</sub>O, and compression molding was carried out by 2 t/cm<sup>2</sup>, and it considered as about 5mm shaping pellet at the pan. This shaping pellet was cracked after 700 degrees C and baking of 12 hours in atmospheric air, and temporary-quenching powder was obtained. Pure water was added to this temporary-quenching powder so that solid-state concentration might become 40% of the weight, the bead mill performed mixed distribution of 2 hours, and it considered as the distributed slurry.

[0028] The spray dryer performed spraying and desiccation for the obtained slurry, and oxygen tension performed 800 degrees C and this baking of 4 hours for desiccation powder in 25% of mixed gas of nitrogen and oxygen further. The obtained baking object was the powder of the spherical particle whose mean particle diameter is 12 microns, and the presentation ratio was Li1.02nickel0.69Co0.20aluminum0.10Zr0.005. Moreover, the crystal system of this particle powder belonged to space group R3m structure, and any unusual appearances other than this were not detected by powder X-ray diffractometry. Electrochemical property at the time of using the obtained baking object as positive active material They were 175 mAh/g by discharge capacity. Moreover, as for the thermal stability after charge, the exothermic peak temperature of 255 degrees C and a differential scan heating value was 0.65 mcal/s in 4.2V.

[0029]

[Examples 2-17] As shown in Table 1, except having changed the elementary composition ratio of a start raw material, like the example 1, positive active material was produced and the property was evaluated.

[0030]

[The examples 1-16 of a comparison] As shown in Table 1, except having changed the elementary composition ratio of a start raw material, like the example 1, positive active material was produced and the property was evaluated. Although aluminum can carry out [ elevated temperature ]-izing of the exothermic peak temperature in proportion to an addition as effectiveness from an example and the example of a comparison to the thermal stability of an alloying element, a differential scan heating value can seldom be reduced. Although an yttrium and a zirconium do not take effect by addition independently, when they are added combining aluminum, the effectiveness of reducing a differential scan heating value is remarkable, and with [ the element ratio (aluminum/(Y+Zr)) of aluminum, and an yttrium and/or a zirconium ] 20 [ or less ], the effectiveness is on the other hand, clear. On the other hand, since the fall of discharge capacity arises [ aluminum/(Y+Zr) ] or less in five, aluminum/(Y+Zr) is 20-5 and the range of a suitable addition presentation ratio is 20-10 more preferably.

[0031]

[Table 1]

	組成(元素比)						放電容量 (mAh/g)	発熱ピーク 温度(°C)	示差走査 熱量(mcal/s)	Al Y+Zr
	Li	Ni	Co	Al	Y	Zr				
実施例 1	1.02	0.69	0.20	0.10	0.0	0.005	175	255	0.85	20
比較例 1	1.03	0.75	0.20	0.05	0.0	0.0	185	238	1.09	—
比較例 2	1.02	0.75	0.20	0.05	0.0	0.001	187	237	1.02	50
実施例 2	1.02	0.76	0.20	0.05	0.0	0.0025	187	238	0.89	20
実施例 3	1.02	0.74	0.20	0.05	0.0	0.005	185	234	0.85	10
実施例 4	1.02	0.74	0.20	0.05	0.0	0.01	176	238	0.78	5
比較例 3	1.02	0.73	0.20	0.05	0.0	0.02	171	238	0.81	2.5
比較例 4	1.02	0.75	0.20	0.05	0.001	0.0	185	238	1.07	50
実施例 5	1.02	0.75	0.20	0.05	0.0025	0.0	183	238	0.96	20
実施例 6	1.02	0.74	0.20	0.05	0.005	0.0	183	242	0.75	10
実施例 7	1.02	0.74	0.20	0.05	0.01	0.0	181	240	0.78	5
比較例 5	1.02	0.73	0.20	0.05	0.02	0.0	178	241	0.71	2.5
比較例 6	1.02	0.70	0.20	0.10	0.0	0.0	173	249	1.02	—
比較例 7	1.02	0.70	0.20	0.10	0.0025	0.0	178	248	1.01	40
実施例 8	1.02	0.69	0.20	0.10	0.005	0.0	178	251	0.68	20
実施例 9	1.02	0.69	0.20	0.10	0.01	0.0	178	250	0.60	10
実施例 10	1.02	0.68	0.20	0.10	0.02	0.0	170	253	0.55	5
比較例 8	1.02	0.67	0.20	0.10	0.03	0.0	159	252	0.58	3.3
比較例 9	1.02	0.78	0.20	0.02	0.0	0.0	198	217	1.17	—
比較例 10	1.02	0.78	0.20	0.02	0.0	0.0005	197	220	1.14	40
実施例 11	1.02	0.78	0.20	0.02	0.0	0.001	198	219	0.99	20
実施例 12	1.02	0.78	0.20	0.02	0.0	0.002	199	218	0.96	10
実施例 13	1.02	0.78	0.20	0.02	0.0	0.004	199	218	0.96	5
比較例 11	1.02	0.77	0.20	0.02	0.0	0.01	185	218	0.98	2
比較例 12	1.02	0.79	0.20	0.01	0.001	0.0	203	210	1.18	10
比較例 13	1.02	0.64	0.20	0.15	0.01	0.0	165	253	0.82	15
実施例 14	1.02	0.74	0.20	0.05	0.005	0.0	183	242	0.75	10
実施例 15	1.02	0.74	0.20	0.05	0.004	0.001	185	240	0.74	10
実施例 16	1.02	0.74	0.20	0.05	0.001	0.004	183	238	0.79	10
実施例 17	1.02	0.74	0.20	0.05	0.0	0.005	185	234	0.86	10
比較例 14	1.02	0.79	0.20	0.0	0.005	0.0	203	211	1.22	—
比較例 15	1.02	0.79	0.20	0.0	0.0	0.005	203	210	1.23	—
比較例 16	1.02	0.79	0.20	0.0	0.0	0.0	205	208	1.20	—

[0032]

[The example 17 of a comparison] LiCoO<sub>2</sub> of marketing was purchased and an electrochemical property and thermal stability were evaluated. For discharge capacity, 141 mAh/g and initial effectiveness were [ 253 degrees C and the differential scan heating value of exothermic peak temperature ] 0.39 mcal/s 94%.

[0033]

[Effect of the Invention] As stated above, the description of the positive active material of this invention It has the empirical formula expressed with Li<sub>1</sub>Ni<sub>1-x-y-z</sub>M<sub>1</sub>xAl<sub>y</sub>M<sub>2</sub>zO<sub>2</sub>. While being the multiple oxide of a lithium and nickel which has lamellar crystal structure and permuting nickel site of this multiple oxide combining aluminum, Zr, and one or more sorts of elements chosen from Y by the fixed ratio (5 ≤ y/z ≤ 20) especially Since the presentation range of these elements is specified, the little addition of the improvement effect of thermal stability is also large. And without reducing discharge capacity, the positive active material with which a high discharge capacity and thermal stability were compatible is obtained, and if this is used, it can consider as a nonaqueous rechargeable battery cheaper than LiCoO<sub>2</sub> conventional system.

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-340230  
(P2000-340230A)

(43) 公開日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C
// H 0 1 M 10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-151311

(22) 出願日 平成11年5月31日 (1999.5.31)

(71) 出願人 000224798

同和鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72) 発明者 田上 幸治

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同  
和鉱業株式会社内

(72) 発明者 浅井 健太郎

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同  
和鉱業株式会社内

(74) 代理人 100075214

弁理士 丸岡 政彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質および非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高電圧高エネルギー密度を有するリチウム二次電池の正極活物質として、リチウムと遷移金属を主体とする複合酸化物のうち実用化されている  $\text{LiCoO}_2$  よりも安価で高エネルギー密度が可能な  $\text{LiNiO}_2$  系の正極活物質およびそれを用いた二次電池の提供。

【解決手段】 3価元素で酸素との結合力の強い Al と、Zr、Y から選ばれる1種以上の元素とを一定の比率  $(5 \leq \text{Al} / (\text{Zr} + \text{Y}) \leq 20)$  で組み合わせて、Li と N の複合酸化物の Ni サイトを置換し、さらにこれら元素の組成範囲を規定することにより、少量添加でも熱安定性の改善効果が大きく、かつ放電容量を低下させない  $\text{LiNiO}_2$  系正極活物質とすることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式： $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{M}_1\text{Al}_y\text{M}_2\text{O}_z$ 、

ただし、 $0.950 \leq a \leq 1.100$

$0.10 \leq x \leq 0.30$

$0.02 \leq y \leq 0.10$

$0.001 \leq z \leq 0.02$

$5 \leq y/z \leq 20$

M1は Co、Mn より選ばれる1種以上の元素

M2は Zr、Y より選ばれる1種以上の元素

で表される組成を持ち、層状結晶構造を有するリチウムとニッケルとの複合酸化物からなることを特徴とする非水系二次電池用正極活物質。

【請求項2】 請求項1記載の物質を正極活物質として用いたことを特徴とする非水系二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極活物質、およびそれを用いた非水系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、エレクトロニクス機器の小型高性能化とコードレス化が進み、それらの駆動電源として二次電池に関心が集まっており、特にリチウム二次電池は高電圧高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。このような電池の正極活物質としてはリチウムをインターカレーション、デインターカレーションすることのできる層状化合物、例えば $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNiO}_2$ などリチウムと遷移金属を主体とする複合酸化物（以下リチウム複合酸化物と記す）が用いられる。このようなリチウム複合酸化物のうち、すでに実用化されているリチウム二次電池用正極活物質としては $\text{LiCoO}_2$ があるが、資源的に希少で高価なコバルトを用いていることから、より安価で高エネルギー密度が可能なリチウム複合酸化物として $\text{LiNiO}_2$ の材料開発が精力的に行われてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 $\text{LiNiO}_2$ は実用材料として二次電池に用いられるに至っていない。その理由として、例えば、1997年3月25日発行の『新規二次電池材料の最新技術』（株式会社シーエムシー）P. 27に記載されているように、充電状態での熱的安定性が、 $\text{LiCoO}_2$ を用いた二次電池に比べて劣るためである。

【0004】 $\text{LiNiO}_2$ を正極活物質として用いた場合、充電時には結晶格子からリチウムがデインターカレートされて $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ となり、結晶格子内のニッケルの一部は+3価から+4価に変化し、加熱時における結晶の安定性が低下する。このような充電状態で、正極活物質が加熱されると、不安定な+4価のニッケルを含むリチウム複合酸化物は200℃以上で活性酸素を発生して熱分解する。発生した活性酸素は、周囲に存在

する有機溶媒を酸化・燃焼させて更に加熱され、熱暴走状態を開始してしまう。

【0005】非水系二次電池の安全性を確保する上で、このような状況が電池内部で生じないように、主に $\text{LiNiO}_2$ の結晶格子内のニッケルを種々の異種元素で置換することで、熱的な安定性を改善する試みがなされてきた。例えば、J. Electron. Soc., Vol. 142, No. 12, December 1995 p. 4033-では結晶格子内のニッケルの25%をアルミニウムで置換することにより熱的安定性が改善されることが開示されている。また、平成8年第37回電池討論会でNTT入出力システム研究所の荒井らは結晶格子内のニッケルの10%をマンガン、バナジウム、チタンで置換することにより熱的安定性が改善されることを報告している。

【0006】しかしながら、これら公知の従来技術によっても熱的安定性の改良効果はまだ不十分であり、電池の安全性を確保するためには多量の置換元素を用いる必要があった。そのため、 $\text{LiNiO}_2$ 系の正極活物質に本来期待されている高い放電容量が犠牲となっていた。以上のごとく、非水系二次電池用活物質として用いられるニッケルを主要な遷移金属成分としたリチウム複合酸化物においては、充電状態における熱的安定性と、高い放電容量が両立した正極活物質が求められている。従って本発明の目的は、熱安定性の改良された高性能な非水系二次電池用正極活物質、及びそれを用いた非水系二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく、ニッケルを主要な遷移金属成分とするリチウム複合酸化物組成において、少量添加でも熱安定性の改善効果が大きく、かつ放電容量を低下させない組成系を鋭意検討した。その結果、3価元素で酸素との結合力の強いアルミニウムと、ジルコニウム・イットリウムから選ばれる1種以上の元素とを一定の比率で組み合わせ、リチウム複合酸化物のNiサイトを置換することにより、熱安定性が著しく改善されることを見だし、また、これら元素の組成範囲を規定することにより、高い放電容量と熱安定性が両立することを発見し、本発明に到達した。

【0008】すなわち、本発明は第1に、

組成式： $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{M}_1\text{Al}_y\text{M}_2\text{O}_z$ 、

ただし、 $0.950 \leq a \leq 1.100$

$0.10 \leq x \leq 0.30$

$0.02 \leq y \leq 0.10$

$0.001 \leq z \leq 0.02$

$5 \leq y/z \leq 20$

M1は Co、Mn より選ばれる1種以上の元素

M2は Zr、Y より選ばれる1種以上の元素

で表される組成を持ち、層状結晶構造を有するリチウムとニッケルとの複合酸化物からなることを特徴とする非

水系二次電池用正極活物質；第2に、前記第1に記載の物質を正極活物質として用いたことを特徴とする非水系二次電池を提供するものである。

【0009】本発明における元素組成系が、優れた熱安定性を示す理由は、以下のように推定される。アルミニウム・イットリウムは3価元素であり、かつ酸素との結合力が強いので、リチウム複合酸化物のニッケルサイトをこれら元素で置換すると、周囲の酸素格子を拘束し、充電状態で加熱された場合に層状結晶構造を安定させ、特に加熱時の結晶の熱分解温度を高温化する効果がある。ただし、イットリウムはイオン半径がニッケル(+3価)よりかなり大きいので、ニッケルサイトを置換して熱安定性の改良できる上限の添加量は低いことが問題であった。

【0010】またこれら元素は+3価以外の原子価を取り得ないため、電気化学反応には関与出来ず、添加量にほぼ比例して活物質としての放電容量が低下する欠点がある。また、層状結晶構造が熱分解を開始し、ニッケルが+4価から、より低原子価に転換して活性酸素を放出するメカニズム自体は抑制できないため、活性酸素の放出量・速度はあまり低減できない。

【0011】一方、ジルコニウムは、酸素との結合力としてはアルミニウム・イットリウムより低い、ニッケルよりは強いので、加熱時における熱安定性を改良できる。また原子価としては、+2価・+3価・+4価であり、特に酸化物としては+4価の状態がもっとも安定である。従って、+4価のジルコニウムでニッケルサイトを置換することにより、充電状態の層状結晶構造内において、ニッケルの過酸化状態に伴う電子的な不安定性を緩和するため、加熱時における活性酸素の放出量・速度を低減する効果があると考えられる。ただし、イットリウムの場合と同様に、ジルコニウムはイオン半径が、ニッケル(+3価)より大きいので、ニッケルサイトを置換しうる上限添加量は低いことが欠点であった。

【0012】本発明者らは、これら置換元素の組成比率と熱安定性への効果を鋭意検討した結果、結晶格子内の置換元素の平均イオン半径が+3価のニッケルに近くなるような組成系、すなわち、イオン半径の小さいアルミニウムと、イオン半径の大きいイットリウム・ジルコニウムの元素比率が一定範囲内である場合に、熱安定性の改良効果が向上することを見いだした。この効果は、置換元素の平均イオン半径が+3価のニッケルに近いことにより、単独置換では結晶格子をゆがめるために、置換しにくい元素が格子内に固溶できたためと考えられる。

【0013】尚、ジルコニウムの効果に関しては、例えば特開平9-139212では60°Cでの高温保存性が改善することが開示されているが、200°C以上における熱安定性の改良に関する記述はない。本発明による正極活物質は、層状結晶構造の熱安定性を改良する作用の異なる置換元素を組み合わせたことによる相乗効果であり、各々の元

素を単独で添加した場合と比較して著しい改良効果が得られるものである。本発明はまた、上記正極活物質を用いる事により、加熱時における安全性が改良された、高性能な非水系二次電池を提供するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の正極活物質を特徴づけるリチウムとニッケルの複合酸化物の組成式： $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{M}_1\text{Al}_y\text{M}_2\text{O}_z$ において、Liは電池中で電荷の移動を担うために必要な元素であり、組成中のaは0.950~1.100の範囲が好ましい。a<0.95では合成時に層状構造の中に岩塩構造が混入しやすく放電特性が劣化する。また、a>1.10では活物質中に過剰のアルカリ分が残留し、電極製作時に弊害を生ずるので好ましくない。また、リチウムが移動するために、この複合酸化物は層状結晶構造をとることが必要である。これにより、リチウムをインターカレーション、デインターカレーションすることができる。

【0015】組成式中のM1はCo、Mnより選ばれる1種以上の元素であり、サイクル特性を改良する目的で添加され、元素比：xは0.10~0.30の範囲が適切である。x<0.10の場合はサイクル特性の改良効果が少なく、x>0.30の場合はサイクル特性の改良効果が飽和し、放電容量の低下をもたらす。

【0016】組成式中のyは0.02~0.10の範囲が適切である。y<0.02の場合は熱安定性の改良効果が不十分であり、y>0.10の場合は熱安定性の改良効果は飽和し、且つ放電容量や初期効率の低下が顕著となり、電池材料としての性能が劣化するので好ましくない。

【0017】組成式中のM2のzは0.001~0.02の範囲が適切である。z<0.001では添加元素での熱安定性の改良効果が不十分であり、またz>0.02では結晶内に固溶出来ず、ジルコニウム酸リチウム( $\text{Li}_2\text{ZrO}_4$ )等の不純物相を生成し、熱安定性の改良効果が飽和するし、放電容量や初期効率の劣化を生ずるためである。

【0018】組成式中のM1、M2、Alの効果は、空間群R3m(層状岩塩型結晶構造( $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型))で記述される層状結晶構造における3bサイトを置換する事を目的としている。したがって、本発明の活物質は少なくとも粉末X線回折法において、空間群R3m構造以外の異相が検出されないことが望ましい。本発明における正極活物質の製造法については、リチウム化合物とニッケル及びその他の組成式に示される元素との化合物を混合し、酸化性雰囲気中で焼成することによって、層状構造化合物を得る公知の合成技術が応用できるが、以下にその詳細を説明する。

【0019】出発原料としてのLi化合物としては、好ましくは水酸化リチウム又は水酸化リチウムと炭酸リチウムの混合物又は硝酸リチウムである。また、Ni、C

o、Mn、Al、Y、Zrの化合物として、酸化物、水酸化物、無機塩、有機物塩であるが、リチウムとの反応性が良いことから、好ましくは酸化物、水酸化物、硝酸塩である。

【0020】各原料の混合方法は湿式混合、乾式混合、共沈法等、公知な混合方法で行えるが、均一に各元素が混合できるという点から共沈法、特に無機酸塩の混合溶液とアルカリ溶液を一定のpH範囲内で中和する共沈法で作製した共沈水酸化物と、リチウム化合物を混合することが好ましい。また、混合物を貯蔵・輸送する際にサイジングを生じないように、各原料の平均粒度や高比重に差の少ない材料を選定することが望ましい。なお、リチウム原料として水酸化リチウムを用いる場合等、湿潤雰囲気下で空気中の炭酸ガスや水分を吸収して変質しやすい原料を使用する場合は、脱湿・脱炭酸雰囲気中での取り扱いが好ましい。また、各元素の均一混合を行うために、混合工程に乾式粉碎・湿式粉碎とを組み合わせる実施しても良い。

【0021】原料混合物は造粒成形等の工程を経て成形体とされる。圧縮成形、押し出し造粒、転動造粒、噴霧乾燥等で数十ミクロン～数センチの成形体とされる。成形体の形状は球状、棒状、板状、塊状とするのが一般的である。

【0022】成形体は酸化雰囲気下で500-900℃、5-20時間の範囲で焼成される。焼成温度として、500℃未満では実質的に合成反応が進行せず、また900℃を超えると、岩塩相が生成し易く電池特性が劣化するので好ましくない。合成に用いられる焼成炉の形式はトンネル炉、バッチ炉、ベルト炉、流動焙焼炉等の公知の焼成炉が用いられる。リチウム化合物は高温で溶融塩腐食を生ずるため、炉材からの汚染の少ないアルミナ等の耐食性材質が用いられる。

【0023】本発明の正極活物質を得る製造方法においては、焼成工程における焼成温度が700℃以上での、雰囲気ガスの酸素分圧を10～50%の範囲内に制御する事が重要である。更に本発明の活物質の組成式中のアルミニウム量：yが0.06より少ない場合は、雰囲気ガスの酸素分圧は10～30%の範囲が望ましい。酸素分圧がこの範囲より高いとイットリウム、ジルコニウムが均一に固溶出来ず、熱安定性の改良効果が低減し、この範囲より低い場合は、結晶化反応が進行せず、充放電特性が低下するためである。

【0024】また、結晶化反応を均一に行うために、焼成温度を段階的に変化させる多段焼成や、焼成工程を仮焼・本焼の二回にわけて行っても良く、本発明の効果を阻害しない範囲において、従来合成技術を付加することが可能である。焼成後の焼成物は、粒度調整のため解粒・分級工程により整粒され、正極活物質粉末とする。LiNiO<sub>2</sub>系の酸化物はLiCoO<sub>2</sub>に比べて吸湿し易く、また結晶強度も低いので、乾燥雰囲気中で取り扱

い、解粒操作も過粉碎により結晶を破壊しないように留意する必要がある。

【0025】得られた正極活物質の電気化学特性測定法を説明する。正極板の作製は、活物質と黒鉛とPTFEを、重量比で87：8：8の割合で乳鉢混合後、ロール圧延機で混練しシート状に成形した。負極には金属Li、セパレーターにはポリプロピレンフィルム、電解液は炭酸エチレンと炭酸ジエチレンを体積比で1：1に混合した溶媒に、電解質としてLiPF<sub>6</sub>を1モル/Lで溶解したものを用いて、試験電池を作製した。充放電試験は、電流密度が0.53mA/cm<sup>2</sup>で4.2Vまで定電流充電した後、電流密度が0.13mA/cm<sup>2</sup>になるまで定電圧充電をおこなった。その後、0.53mA/cm<sup>2</sup>で2.7Vまで定電流放電を行ない、活物質の重量当たりの放電容量を求めた。

【0026】正極活物質の熱安定性の評価は、Ar雰囲気グローブボックス内で、4.2Vで充電後の試験電池から正極板を取り出し、付着している電解液をアセトンで洗浄し、さらに真空乾燥でアセトンを揮発させて測定用試料を作製した。熱分析測定装置を用い、この試料約20mgをAr気流中で300℃まで5℃/minで昇温して、発熱のピーク温度(℃)とピーク温度での示差走査熱量(mcal/s)を測定した。発熱ピーク温度が高く、或いは示差走査熱量が低い場合に、正極活物質の熱安定性は高いといえる。以下、実施例をもって詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらによって限定されるものではない。

【0027】

【実施例1】出発原料としてNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O、ZrOClの混合溶液を用い、NaOHでpH値を10に固定して中和することにより共沈水酸化物を合成した。得られた沈殿物をブフナーロートを用いて、固形成分1Kgに対し20Kgの純水で洗浄した。さらに乾燥機で140℃で約10h乾燥した。ついでこの乾燥粉末にLiOH・H<sub>2</sub>OをLi/(Ni+Co+Al+Zr)のモル比が1：1.05になるようにV型混合機で混合し、さらに2t/cm<sup>2</sup>で圧縮成型して、約5mmの成形ペレットとした。この成形ペレットを大気中で700℃、12時間の焼成後、解砕して、仮焼粉を得た。この仮焼粉に、固体濃度が40重量%になるように純水を加えて、ビーズミルで2時間の混合分散を行い、分散スラリーとした。

【0028】得られたスラリーをスプレッドライヤーで噴霧・乾燥を行い、乾燥粉末をさらに酸素分圧が25%の窒素と酸素の混合ガス中で、800℃、4時間の本焼成を行った。得られた焼成物は、平均粒径が12ミクロンの球状粒子の粉末で、組成比がLi<sub>1.02</sub>Ni<sub>0.98</sub>Co<sub>0.98</sub>Al<sub>0.10</sub>Zr<sub>0.05</sub>であった。また粉末X線回折法により、この粒子粉末の結晶系は空間群R3m構造に帰属され、これ以外の異相は検出されなかった。得られた焼成物を正極活物質として用いた場合の、電気化学的特性は放電容量で175mAh/gであった。また4.2Vで充電後の熱安

o、Mn、Al、Y、Zrの化合物として、酸化物、水酸化物、無機塩、有機物塩であるが、リチウムとの反応性が良いことから、好ましくは酸化物、水酸化物、硝酸塩である。

【0020】各原料の混合方法は湿式混合、乾式混合、共沈法等、公知な混合法で行えるが、均一に各元素が混合できるという点から共沈法、特に無機酸塩の混合溶液とアルカリ溶液を一定のpH範囲内で中和する共沈法で作製した共沈水酸化物と、リチウム化合物を混合することが好ましい。また、混合物を貯蔵・輸送する際にサイジングを生じないように、各原料の平均粒度や高比重に差の少ない材料を選定することが望ましい。なお、リチウム原料として水酸化リチウムを用いる場合等、湿潤雰囲気下で空気中の炭酸ガスや水分を吸収して変質しやすい原料を使用する場合は、脱湿・脱炭酸雰囲気中での取り扱いが好ましい。また、各元素の均一混合を行うために、混合工程に乾式粉碎・湿式粉碎とを組み合わせる実施しても良い。

【0021】原料混合物は造粒成形等の工程を経て成形体とされる。圧縮成形、押し出し造粒、転動造粒、噴霧乾燥等で数十ミクロン～数センチの成形体とされる。成形体の形状は球状、棒状、板状、塊状とするのが一般的である。

【0022】成形体は酸化雰囲気下で500-900℃、5-20時間の範囲で焼成される。焼成温度として、500℃未満では実質的に合成反応が進行せず、また900℃を超えると、岩塩相が生成し易く電池特性が劣化するので好ましくない。合成に用いられる焼成炉の形式はトンネル炉、バッチ炉、ベルト炉、流動焙焼炉等の公知の焼成炉が用いられる。リチウム化合物は高温で溶融塩腐食を生ずるため、炉材からの汚染の少ないアルミナ等の耐食性材質が用いられる。

【0023】本発明の正極活物質を得る製造方法においては、焼成工程における焼成温度が700℃以上での、雰囲気ガスの酸素分圧を10～50%の範囲内に制御する事が重要である。更に本発明の活物質の組成式中のアルミニウム量：yが0.06より少ない場合は、雰囲気ガスの酸素分圧は10～30%の範囲が望ましい。酸素分圧がこの範囲より高いとイットリウム、ジルコニウムが均一に固溶出来ず、熱安定性の改良効果が低減し、この範囲より低い場合は、結晶化反応が進行せず、充放電特性が低下するためである。

【0024】また、結晶化反応を均一に行うために、焼成温度を段階的に変化させる多段階焼成や、焼成工程を仮焼・本焼の二回にわけて行っても良く、本発明の効果を阻害しない範囲において、従来合成技術を付加することが可能である。焼成後の焼成物は、粒度調整のため解粒・分級工程により整粒され、正極活物質粉末とする。LiNiO<sub>2</sub>系の酸化物はLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に比べて吸湿し易く、また結晶強度も低いので、乾燥雰囲気中で取り扱

い、解粒操作も過粉碎により結晶を破壊しないように留意する必要がある。

【0025】得られた正極活物質の電気化学特性測定法を説明する。正極板の作製は、活物質と黒鉛とPTFEを、重量比で87：8：8の割合で乳鉢混合後、ロール圧延機で混練しシート状に成形した。負極には金属Li、セパレーターにはポリプロピレンフィルム、電解液は炭酸エチレンと炭酸ジエチレンを体積比で1：1に混合した溶媒に、電解質としてLiPF<sub>6</sub>を1モル/Lで溶解したものを用いて、試験電池を作製した。充放電試験は、電流密度が0.53mA/cm<sup>2</sup>で4.2Vまで定電流充電した後、電流密度が0.13mA/cm<sup>2</sup>になるまで定電圧充電をおこなった。その後、0.53mA/cm<sup>2</sup>で2.7Vまで定電流放電を行ない、活物質の重量当たりの放電容量を求めた。

【0026】正極活物質の熱安定性の評価は、Ar雰囲気のグローブボックス内で、4.2Vで充電後の試験電池から正極板を取り出し、付着している電解液をアセトンで洗浄し、さらに真空乾燥でアセトンを揮発させて測定用試料を作製した。熱分析測定装置を用い、この試料約20mgをAr気流中で300℃まで5℃/minで昇温して、発熱のピーク温度(℃)とピーク温度での示差走査熱量(mcal/s)を測定した。発熱ピーク温度が高く、或いは示差走査熱量が低い場合に、正極活物質の熱安定性は高いといえる。以下、実施例をもって詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらによって限定されるものではない。

【0027】

【実施例1】出発原料としてNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O、ZrOCl<sub>2</sub>の混合溶液を用い、NaOHでpH値を10に固定して中和することにより共沈水酸化物を合成した。得られた沈殿物をブフナーロートを用いて、固形成分1Kgに対し20Kgの純水で洗浄した。さらに乾燥機で140℃で約10h乾燥した。ついでこの乾燥粉末にLiOH・H<sub>2</sub>OをLi/(Ni+Co+Al+Zr)のモル比が1：1.05になるようにV型混合機で混合し、さらに2t/cm<sup>2</sup>で圧縮成型して、約5mmの成形ペレットとした。この成形ペレットを大気中で700℃、1.2時間の焼成後、解砕して、仮焼粉を得た。この仮焼粉に、固体濃度が40重量%になるように純水を加えて、ビーズミルで2時間の混合分散を行い、分散スラリーとした。

【0028】得られたスラリーをスプレッドライヤーで噴霧・乾燥を行い、乾燥粉末をさらに酸素分圧が25%の窒素と酸素の混合ガス中で、800℃、4時間の焼成を行った。得られた焼成物は、平均粒径が1.2ミクロンの球状粒子の粉末で、組成比がLi<sub>1.02</sub>Ni<sub>0.99</sub>Co<sub>0.20</sub>Al<sub>0.10</sub>Zr<sub>0.005</sub>であった。また粉末X線回折法により、この粒子粉末の結晶系は空間群R3m構造に帰属され、これ以外の異相は検出されなかった。得られた焼成物を正極活物質として用いた場合の、電気化学的特性は放電容量で175mAh/gであった。また4.2Vで充電後の熱安

定性は、発熱ピーク温度が255℃、示差走査熱量は0.65mcal/sであった。

# 【0029】

【実施例2～17】表1に示すように、出発原料の元素組成比を変更した以外は、実施例1と同様にして、正極活物質を作製し、その特性を評価した。

# 【0030】

【比較例1～16】表1に示すように、出発原料の元素組成比を変更した以外は、実施例1と同様にして、正極活物質を作製し、その特性を評価した。実施例及び比較例から、添加元素の熱安定性への効果として、アルミニウムは添加量に比例して発熱ピーク温度を高温化できる\*

\*が、示差走査熱量はあまり低減できない。一方、イットリウムとジルコニウムは、単独での添加では効果を示さないが、アルミニウムと組み合わせて添加した場合に、示差走査熱量を低減する効果が顕著であり、その効果は、アルミニウムと、イットリウム及び／又はジルコニウムの元素比( $Al/(Y+Zr)$ )が20以下であれば明確である。一方、 $Al/(Y+Zr)$ が5以下では放電容量の低下が生じてしまうので、好適な添加組成比は $Al/(Y+Zr)$ が20～5であり、より好ましくは20～10の範囲である。

# 【0031】

## 【表1】

	組成(元素比)						放電容量 (mAh/g)	発熱ピーク 温度(°C)	示差走査 熱量(mcal/s)	$Al / (Y+Zr)$
	Li	Ni	Co	Al	Y	Zr				
実施例1	1.02	0.69	0.20	0.10	0.0	0.005	175	255	0.85	20
比較例1	1.03	0.75	0.20	0.05	0.0	0.0	185	236	1.09	—
比較例2	1.02	0.75	0.20	0.05	0.0	0.001	187	237	1.02	50
実施例2	1.02	0.76	0.20	0.05	0.0	0.0025	187	238	0.89	20
実施例3	1.02	0.74	0.20	0.05	0.0	0.005	186	234	0.85	10
実施例4	1.02	0.74	0.20	0.05	0.0	0.01	176	238	0.78	5
比較例3	1.02	0.73	0.20	0.05	0.0	0.02	171	236	0.81	2.5
比較例4	1.02	0.75	0.20	0.05	0.001	0.0	185	238	1.07	50
実施例5	1.02	0.75	0.20	0.05	0.0025	0.0	183	236	0.96	20
実施例6	1.02	0.74	0.20	0.05	0.005	0.0	183	242	0.75	10
実施例7	1.02	0.74	0.20	0.05	0.01	0.0	181	240	0.78	5
比較例5	1.02	0.73	0.20	0.05	0.02	0.0	176	241	0.71	2.5
比較例6	1.02	0.70	0.20	0.10	0.0	0.0	173	249	1.02	—
比較例7	1.02	0.70	0.20	0.10	0.0025	0.0	178	248	1.01	40
実施例8	1.02	0.69	0.20	0.10	0.005	0.0	178	251	0.68	20
実施例9	1.02	0.69	0.20	0.10	0.01	0.0	176	250	0.60	10
実施例10	1.02	0.68	0.20	0.10	0.02	0.0	170	253	0.55	5
比較例8	1.02	0.67	0.20	0.10	0.03	0.0	159	252	0.58	3.3
比較例9	1.02	0.78	0.20	0.02	0.0	0.0	198	217	1.17	—
比較例10	1.02	0.78	0.20	0.02	0.0	0.0005	197	220	1.14	40
実施例11	1.02	0.78	0.20	0.02	0.0	0.001	199	219	0.99	20
実施例12	1.02	0.78	0.20	0.02	0.0	0.002	199	218	0.96	10
実施例13	1.02	0.78	0.20	0.02	0.0	0.004	199	218	0.96	5
比較例11	1.02	0.77	0.20	0.02	0.0	0.01	185	218	0.98	2
比較例12	1.02	0.79	0.20	0.01	0.001	0.0	203	210	1.19	10
比較例13	1.02	0.64	0.20	0.15	0.01	0.0	185	253	0.82	15
実施例14	1.02	0.74	0.20	0.05	0.005	0.0	183	242	0.76	10
実施例15	1.02	0.74	0.20	0.05	0.004	0.001	185	240	0.74	10
実施例16	1.02	0.74	0.20	0.05	0.001	0.004	183	238	0.79	10
実施例17	1.02	0.74	0.20	0.05	0.0	0.005	185	234	0.86	10
比較例14	1.02	0.79	0.20	0.0	0.005	0.0	203	211	1.22	—
比較例15	1.02	0.79	0.20	0.0	0.0	0.005	203	210	1.23	—
比較例16	1.02	0.78	0.20	0.0	0.0	0.0	206	208	1.20	—

# 【0032】

【比較例17】市販のLiCoO<sub>2</sub>を購入し、電気化学的特性と熱安定性を評価した。放電容量は141mAh/g、初期効率率は94%、発熱ピーク温度は253℃、示差走査熱量は0.39mcal/sであった。

# 【0033】

【発明の効果】以上述べたように本発明の正極活物質の特徴は、Li、Ni、M1、Al、M2、O<sub>2</sub>で表わされる組成式を持ち、層状結晶構造を有するリチウムとニッケルの複※

※合酸化物であって、特にAlとZr、Yから選ばれる1種以上の元素とを一定の比率 ( $5 \leq y/z \leq 20$ ) で組み合わせて該複合酸化物のNiサイトを置換すると共に、これら元素の組成範囲が規定されているので、少量添加でも熱安定性の改善効果が大きく、かつ放電容量を低下させることなく、高い放電容量と熱安定性が両立した正極活物質が得られ、これを用いれば従来のLiCoO<sub>2</sub>系よりも安価な非水系二次電池とすることができ

フロントページの続き

(72)発明者 仁科 正行

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同  
和鉱業株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AC06 AD04  
5H003 AA02 BB05 BC06 BD00  
5H014 AA02 EE10 HH00  
5H029 AJ03 AK03 AL12 BJ04 HJ02